有機化合物のポーラログラフによる研究 (第1~2報)

佐 藤 寿*

(第1報) アンブレット, ケトンおよびキシロールムスクのポーラログラフィー

1 まえがき

ムスクの代用香料として最も需要の多いアンブレット, ケトンおよびキシロールムスクはいずれもベンゾール核に第3級ブチル基を持つポリニトロ化合物で, ムスクとはその化学構造をまったく異にしている物質である. 一般に脂肪族および芳香族のニトロ化合物は例外なく還元波を示すことが知られている¹⁾. そこで著者は上記物質に関してポーラログラフによる実験を試みたところ, いずれも明瞭な還元波を得た, 以下これらについて報告する.

2 実験

2.1 装置

島津製写真記録式ポーラログラフ (検流計感度 5.00×10^{-9} A/mm. /m.), 半波電位は飽和甘汞電極 (S. C. E.) 25°C で測定し, 電解液の見掛けの pH はガラス電極 pH 計で測定した. 水銀滴下電極は $t = 3.00$ sec, $m = 2.41 \times 10^{-3}$ g sec⁻¹, $m^{2/3}t^{1/6} = 2.159$ である. 電解瓶は $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の恒温箱に置き窒素ガスを 10 分以上通じて酸素を除去した. 電解液の粘度および密度は $25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ の恒温水槽でオストワルド粘度計ならびにスプレングルを用いて測定し, 試料の密度はピクノメータで測定した. 電解液の内部抵抗は 500Ω 以下であるから iR -drop は無視した.

2.2 材料

アンブレットムスク (mp 85°C), ケトンムスク (mp 137°C) およびキシロールムスク (mp 113°C) の純品. アルコールおよび水銀はいずれも精製して使用した. 支持電解液は臭化ナトリウムの $2.5 M$ 水溶液, 緩衝液は Britten-Robinson 緩衝²⁾, 極大抑制剤は 1% ゼラチン水溶液を添加した.

2.3 操作

緩衝液 $5 ml + 2.5 M$ 臭化ナトリウム液 $5 ml + 11.1 mM$ 試料アルコール液 $4.5 ml \rightarrow$ アルコールで全量を $50 ml$ (試料濃度 $1 mM$ の場合) として電解液を製した. この液 $5 ml$ に対してゼラチン液 2 滴を加え窒素ガスを通じた後, $\pm 0 \sim -2.0$ V 内でポーラログラフィーを行った. 波高測定は Kolthoff-Lingane の提案している方法³⁾ に従って求めた.

3 結果および考察

アンブレットムスク: pH 2.7~10.6 緩衝液中におけるポーラログラムを Fig. 1 に示す.

pH 2.7 において還元波は明瞭な 2 段階とそれに続くやや不明瞭な 1 段階を示し, pH 6.9, 10.6 では明瞭な

Fig. 1 Polarograms of ambrette musk
I. pH 2.7, II. pH 6.9, III. pH 10.6; C, $1 mM$, Sensitivity, $1/50$

2 段階を示している. 従来アンブレットムスクの化学構造は (I) とされていた⁴⁾, ところが川崎はこれは (II) であることを提案している⁵⁾. 著者は後述の理由で (II) の分子量をもちいて本実験を行った.

ケトンムスク: pH 2.7~10.6 緩衝液中におけるポーラログラムを Fig. 2 に示す.

pH 2.7~10.6 においてアンブレットムスクとほぼ同様な還元波を示している. 従来ケトンムスクの化学構造は (III) とされていた⁶⁾, ところが川崎はこれは (IV) であることを提案している⁷⁾.

キシロールムスク: pH 2.7~10.6 緩衝液中におけるポーラログラムを Fig. 3 に示す.

pH 2.7 において明瞭な 2 段階とそれに続くやや不明瞭な 1 段階を示し, pH 6.9, 10.6 では明瞭なる 3 段階を示している.

キシロールムスクは (V) の化学構造を持っている.

次にこれらの溶液内における拡散恒数 (D) を Stokes-Einstein 式から Kolthoff-Lingane が誘導した次式⁸⁾ を用いて求める.

*国立衛生試験所: 東京都世田谷区玉川用賀町

Fig. 2 Polarograms of ketone musk

I. pH 2.7, II. pH 6.9, III. pH 10.6: C, 1 mM, Sensitivity, 1/50

Fig. 3 Polarograms of xylene musk

I. pH 2.7, II. pH 6.9, III. pH 10.6: C, 1 mM, Sensitivity, 1/50

$$D = \frac{2.96 \times 10^{-7}}{\eta (V_m)^{1/3}} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \quad (25^\circ\text{C})$$

Tab. 1 Polarographic behavior of ambrette^a, ketone^b and xylene musks^c in 80 per cent ethanol

Compound	pH	$-E_{1/2}$ (vs. S. C. E.) V	Electron Id [†]	n
In 0.25 M NaBr, 0.04 M Britton-Robinson buffers, 0.028 % Gelatin-80 % Ethanol.				
Ambrette musk ^d	2.7	0.58	4.05	4.2
		0.93	2.84	3.0
		1.41	1.82	1.9
"	6.9	0.87	5.31	5.5
		1.48	3.65	3.8
		0.91	4.82	5.0
"	10.6	1.54	3.72	3.9
Ketone musk ^e	2.7	0.67	3.72	3.9
		0.93	2.64	2.8
		1.45	1.33	1.4
"	6.9	0.92	4.10	4.3
		1.52	4.10	4.3
		0.97	3.65	3.9
"	10.6	1.58	4.01	4.2
Xylene musk ^f	2.7	0.54	4.28	4.5
		0.92	8.40	8.8
		1.41	1.91	2.0
"	6.9	0.80	4.25	4.5
		1.06	3.42	3.6
		1.52	5.52	5.8
"	10.6	0.82	4.14	4.4
		1.08	2.75	2.9
		1.57	5.84	6.2

a) mp 85°C, sp. gr. 1.082, cf. Structural Formula (II). b) 137°C, 1.058, (V). c) 113°C, 1.165, (V). d) Viscosity, $\eta = 18.95 \times 10^{-3}$ dyne sec cm⁻², Diffusion Coefficient, $D = 2.49 \times 10^{-6}$ cm² sec⁻¹ at 25°C e) $\eta = 18.89$, $D = 2.45$ f) $\eta = 19.10$, $D = 2.44$ † Id/Cm²/3¹/g

η = 溶液の粘度, dyne sec cm^{-2} .

V_m = 分子容, 分子量/密度.

得た D を Ilkovic 式⁹⁾ ($n = I_d / 607 D^{1/2} C_m^{2/3} t^{1/6}$) より還元機構にたずさわる電子数を求めた. この方法については Radin-DeVries の報告¹⁰⁾ が参考になる. さらによい方法としては機械的攪拌法¹¹⁾, 電量測定法¹²⁾ がある. 以上の実験結果を一括して Tab. 1 に示す.

4 むすび

既述の条件でアンブレット, ケトンおよびキシロールムスクのポーラログラムを得たところ, 次の結果を得た.

(1) pH 2.7~10.6 においてキシロールムスクは常に3段波を示し, アンブレットおよびケトンムスクは主として2段波を示した.

(2) これらの半波電位は pH 2.7~10.6 において陽側からキシロール, アンブレットおよびケトンムスクの順に負側へ移動した.

(3) これらの波高は pH 2.7~10.6, 1.0~0.1 mM で

は濃度に比例するから, 定量可能である. アンブレットおよびケトンムスクの波高は pH 6.9 > 2.7 > 10.6, キシロールムスクのそれは pH 2.7 > 6.9 > 10.6 となった. 同一条件における波高はキシロール > アンブレット > ケトンムスクの順であった.

(4) 電子数が整数値をとらないのは, 前記の方法が近似的でありかつ Pasternak¹³⁾ が報告しているごとく副生物が生じているからだと思われる. 水銀滴下電極におけるこれらの還元機構は主として次のごときものであらうと推察される.

アンブレットムスク以外の物質は立体障害のため2量体を生じにくいのではないかと想像される.

(5) アンブレットムスクとケトンムスクのポーラログラムを種種比較検討した結果, アンブレットムスクの化学構造は従来の3個のニトロ基を有する (I) とは異なり, 2個のニトロ基を有する (II) であることが認められる.

本研究に際し種種御高配を戴いた薬品部長藤井正道博士, 粘度測定に助力された菊池寛君に謹謝する.

文 献

- 1) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane: "Polarography", 2nd Ed., Vol. 2, 746 (1952), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 2) H. T. S. Britton, R. A. Robinson: *J. Chem. Soc.*, 1456 (1931).
O. H. Müller: "The Polarographic Method of Analysis", 194 (1951), (Chem. Education Publishing Co., Easton Pa.).
- 3) Kolthoff, Lingane: "Polarography", 2nd Ed., Vol. 1, 64 (1952).
- 4) Baur: *Ber.*, **27**, 1616 (1894).
- 5) 川崎: 有機合成化学協会誌, **6**, 報告, 66 (1948).
- 6) Baur: *Ber.*, **31**, 1348 (1891).
- 7) 川崎: 有機合成化学協会誌, **6**, 報告, 30 (1948).
- 8) Kolthoff, Lingane: "Polarography", 2nd Ed., Vol. 1, 56 (1952).
- 9) D. Ilkovic: *Collection Czechoslow. Chem. Commun.*, **6**, 498 (1934).
- 10) N. Radin, T. DeVries: *Anal. Chem.*, **24**, 971 (1952).
- 11) G. C. Whitnack, J. M. Nielson, E. S. C. Gantz: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4711 (1954); R. H. Stokes: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 763 (1950).
- 12) J. J. Lingane: *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1916 (1945).
- 13) R. Pasternak: *Helv. Chim. Acta*, **31**, 753 (1948).

(第2報) ピペリンのポーラログラフィー

1 まえがき

胡椒の辛味成分は Piperine (I) でなく混在するその立体異性体, Chavicine (II) であることが知られ, 両者の化学構造はつぎのごとく決定されている¹⁾.

ピペリンは 1882 年, Rügheimer²⁾, 1894 年, Landen-burg-Scholtz³⁾ によりそれぞれ合成された。ピペリンの吸収スペクトルに関しては Dobbie-Fox の報告⁴⁾がある。ポーラログラフィーについては Santavy-Hanc の報告⁵⁾があるが, いかなる条件で行ったか原報に接しえられないので明らかでない。著者はピペリンについてポーラログラフィーを行ったところ, つぎの結果を得たので報告する。

2 実験

2.1 装置

第1報に準ずる。 $m^2/3t^{1/6} = 2.159$ 電解液の内部抵抗は 500 Ω 以下であるから iR -drop は無視した。

2.2 材料

ピペリン (mp 130°C) の純品。アルコールおよび水銀はいずれも精製して使用した。支持電解液は臭化ナトリウムの 2.5 M 水溶液, 緩衝液は Britton-Robinson 緩衝, 極大抑制剤は 1%ゼラチン水溶液を添加した。

2.3 操作

緩衝液 5 ml + 2.5 M 臭化ナトリウム液 5 ml + 11.1 mM 試料アルコール液 4.5 ml → アルコールで全量を 50 ml (試料濃度 1 mM の場合) として電解液を製した。この液 5 ml に対してゼラチン液 2 滴を加え窒素ガスを通じたのち, -0.7 ~ -1.7 V (pH 2.6), -0.9 ~ -1.9 V (pH 5.3), -1.1 ~ -1.9 V (pH 7.0), -1.2 ~ -1.9 V (pH 9.5, 10.7) 以上の各範囲内でポーラログラフィーを行った。波高測定は Kolthoff-Lingane 法に従って求めた。

3 結果および考察

pH 2.6 ~ 10.7 緩衝液中におけるピペリンのポーラログラムを Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Polarograms of piperine

I. pH 2.6, II. pH 5.3, III. pH 7.0, IV. pH 9.5, V. pH 10.7; C, 1 mM, S, 1/20

pH 2.6において還元波はやや不明瞭な1段波, pH 5.3ではやや不明瞭な2段波, pH 7.0, 9.5, 10.7ではいずれも明瞭な1段波を示している。pH 5.3以下では第1波の半波電位は pH の増加とともに負側へ移動するが, pH 5.3の第2波および pH 7.0 ~ 10.7の半波電位は pH の増加に伴ってむしろ陽側へ移動している。波高は pH 5.3 > 2.6 > 7.0 > 9.5 > 10.7 の順に減少している。なお Stokes-Einstein 式より第1報に準じて還元機構に要する電子数をもとめた。以上の結果を一括して Tab. 1 に示す。

Tab. 1 Polarographic behavior of piperine[†] in 80 per cent ethanol

pH	$-E_{1/2}$ (vs. S. C. E.) V	Id ^{††}	Electron n
In 0.25 M NaBr, 0.04 M Britton-Robinson buffers, 0.028% Gelatin-80% Ethanol.			
2.6	1.30	1.90	2.0
5.3	1.46	1.05	1.1
	1.72	2.95	3.0
7.0	1.66	1.70	1.8
9.5	1.66	1.72	1.8
10.7	1.65	1.70	1.8

[†] mp 130°C, sp. gr. 1.231, cf. Structural Formula (I). Viscosity, $\eta = 18.95 \times 10^{-3}$ dyne sec cm⁻², Diffusion Coefficient, $D = 2.54 \times 10^{-6}$ cm² sec⁻¹ at 25°C

^{††} Id/CM²/g t^{1/6}.

4 むすび

既述の条件でビペリンのポーラログラムを得たところ、つぎの結果を得た。

(1) pH 2.6, 5.3 では不明瞭な1段波および2段波, pH 7.0~10.7 では明瞭な1段波を示した。

(2) 第1波の半波電位は pH 2.6~5.3 では pH が増加するに従って負側へ移動, pH 5.3 の第2波および pH 7.0~10.7 では pH の増加するに従ってわずかに陽側へ移動した。

(3) 波高は pH 2.6~10.7, 1.0~0.1 mM では濃度に比例するが, 定量を行うには pH 2.6~5.3 では波形がやや不明瞭であるから pH 7.0~10.7 で行うべきである。また pH 7.0~10.7 の範囲では波高は pH の変化にほとんど影響されていない。

(4) ビペリンの水銀滴下電極における還元機構はおそらく次のごとくであろうと推察される。

本研究に際して種種御高配を戴いた薬品部長藤井正道博士, 粘度測定に助力された菊池寛君に謹謝する。

文 献

- 1) L. Rügheimer: *Ber.*, **15**, 1390 (1882).
E. Ott, F. Eichler: *ibid.*, **55**, 2653 (1922).
H. Reinboldt: *ibid.*, **56**, 1228 (1923).
- 2) Rügheimer: *ibid.*, **15**, 1390 (1882).
- 3) A. Landenburg, M. Scholtz: *ibid.*, **27**, 2958 (1894).
- 4) J. J. Dobbie, J. J. Fox: *J. Chem. Soc.*, **103**, 1193 (1913).
- 5) F. Santavý, O. Hanc: *Cas. ces. lékár.*, **57**, 75 (1944).

Polarographic studies of some organic compounds. I. Polarography of ambrette, ketone and xylene musks. Hisashi SATO (National Hygienic

Laboratory, Tokyo)

Polarographic investigations of ambrette musk, ketone musk and xylene musk have been carried out. Each of these compounds showed a clear reducing wave by using 0.25 M NaBr as a supporting electrolyte and 0.04 M Britton-Robinson buffer in 80 % alcoholic solution containing 0.028 % gelatin. The wave height of these compounds was proportional to the concentration within the concentration range 1.0~0.1 mM and pH range 2.7~10.6. The wave heights decreased in the order xylene musk, ambrette musk and ketone musk; and each of the half-wave potentials was shifted to the negative side with an increase in pH. The diffusion coefficient calculated from the Stokes-Einstein equation was applied in the Ilkovic equation to obtain the electron number, from which the mechanism of reduction at the dropping mercury electrode was then deduced. It was found that the quantitative determination of each of these compounds by the polarographic method was possible. The structural formula of ambrette musk was shown to be different from the heretofore accepted one with three nitro groups: it was ascertained to be a formula with two nitro groups. (Received July 26, 1956)

II. Polarography of piperine

The Polarographic behavior of piperine has been investigated. A clear reducing wave was indicated by using 0.25 M NaBr as a supporting electrolyte and 0.04 M Britton-Robinson buffer in 80 % alcoholic solution containing 0.028 % gelatin. Quantitative determination by polarography was possible as the wave heights were proportional within the concentration of 1.0~0.1 mM and pH range of 2.6~10.7. The half-wave potentials were shifted toward the negative side with an increase of pH value. Shifting toward the positive side, though slight, was observed with an increase of pH value within the range of 7.0~10.7. The mechanism of reduction at the dropping mercury electrode was deduced by applying the diffusion coefficient calculated from the Stokes-Einstein equation for determining the electron number in the Ilkovic equation.

(Received July 31, 1956)